This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10256687 A

(43) Date of publication of application: 25 . 09 . 98

(51) Int. CI

H05K 1/09

C08K 3/00

C08L 63/00

H05K 3/40

H05K 3/46

(21) Application number: 09060568

(22) Date of filing: 14 . 03 . 97

(21) Application number: 0000000

(71) Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

(72) Inventor:

NAKATANI SEIICHI KAWAKITA KOJI

OGAWA TATSUO

(54) CONDUCTOR PASTE COMPOSITION FOR FILLING IT INTO VIA HOLE, AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

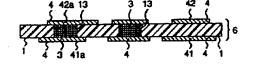
composition is set adequately to 6-17 wt.%.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the additive quantity of Cu particles and improve the stability of a paste, by so forming the paste for conductors as to distribute at a fixed rate Cu and insulation particles with respective average grain sizes of respective specific scopes in a thermosetting liquid epoxy resin of a specific quantity.

SOLUTION: Making Cu particles 3 of conductive particles have an average grain size of the scope of 0.5-8 μm , they are contained in a paste composition with a high concentration of their contents of 70-90 wt.% to make high the contacting probability of the particles with each other. Using as insulation particles such oxide particles as silicon oxide and aluminum oxide, the average grain size of those particles is selected within the scope of 8-20 μm . Then, the additive quantity of the insulation particles is set to 0.5-15 wt.% relative to the contents of the Cu particles to improve the stability of the viscosity of the paste composition. The contents of a liquid epoxy resin in the paste



(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平10-256687

(43)公開日 平成10年(1998) 9月25日

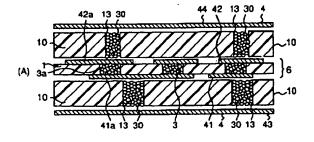
(51) Int.Cl.*		識別記号		FΙ				
H05K	1/09	WALTE 7		H05K	1/09		Α	
C08K	3/00			C08K	•		•-	
COSL	-			C08L			С	
H05K				H05K	•		ĸ	
	3/46			1	3/46		N	
			審查請求	未請求請求	求項の数15	OL	(全 12 頁)	最終頁に続く
(21)出願番り		特顧平9-60568		(71) 出顧	人 000005	821		
					松下電	器産業	株式会社	
(22)出顧日		平成9年(1997)3月14日	et.		大阪府	門真市:	大字門真1006	番地
				(72)発明	者 中谷	減一		
					大阪府	門真市	大字門真1006	番地 松下電器
					産業株	式会社	内	
				(72)発明	者川北	晃司		
					大阪府	門真市	大字門真1006	番地 松下電器
					産業株	式会社	内	
				(72)発明	者 小川	立夫		
					大阪府	門真市	大字門真1006	番地 松下電器
					産業株	式会社	内	

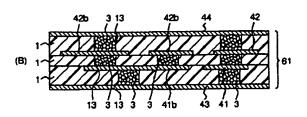
(54) [発明の名称] ピアホール充填用導体ペースト組成物とそれを用いたプリント配線基板

(57)【要約】

【課題】 スルーホールメッキ技術を用いることなく電 極層間のインナビアホール接続を行うことが可能なビアホール充填用ペーストおよびそれを用い多層ブリント配 線基板を得ることを目的とする。

【解決手段】 細粒のCu粒子、粗粒の絶縁粒子、液状 エボキシ樹脂及び硬化剤から、低粘度で低揮発性のビア ホール用導体ベーストを形成する。貫通孔が形成された 積層基材に導体ベーストを印刷充填し、両側の銅箔とともに、熱圧着後両面が電気的にインナビアホール接続が なされたプリント配線基板とする。大きな粒子径の絶縁 粒子を添加することにより、Cu粒子添加重を減らして、低固有抵抗のビアホール接続とその高信頼性が得られ、ベースト自体の低粘度化と連続印刷性の向上が図れる。





【特許請求の範囲】

【請求項 1 】 以下の成分を含むビアホール充填用導体 ペースト組成物、

1

- (a) 平均粒径が0.5~8μmのCu粒子70~90 重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmの絶縁粒子0.5~15 重量%、及び、
- (c) 熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%。

【請求項2】 以下の成分を、必須成分として含み、粘度が2×10° cps以下であるビアホール充填用導体 10ペースト組成物、

- (a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1 ~1.5m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下であるCu粒子70~90重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~ 15重量%、
- (c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、及び、
- (d)硬化剤0.5~5重量%。

【請求項3】 以下の成分を、必須成分として含み、粘 導体の 度が2×10° cps以下であるビアホール充填用導体 20 基板。 ペースト組成物、 【請求

- (a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1 ~1.5 m³/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下のCu70~90重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~ 15重量%、
- (c) 液状エポキシ樹脂6~17重量%、
- (d)硬化剤0.5~5重量%、及び
- (e) 溶剤 0.1~2重量%。

【請求項4】 上記絶縁粒子が、無機材料より形成され 30 ているを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の ビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項5】 上記絶縁粒子が、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムの中から選ばれた1種以上の無機材料より形成されていることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のビアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項6】 上記絶縁粒子が、軟化温度100 ℃以上の合成樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。 【請求項7】 上記絶縁粒子が、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は6 に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物

【請求項8】 上記絶縁粒子が、粒子表面に導電性金属 層が形成されているとを特徴とする請求項1ないし6何 れかに記載のピアホール充填用導体ベースト組成物。

【請求項9】 上記液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸を 減らす方法や、スルーホールに導体ペーストを充填し更 グリシジルエステル化したエポキシ化合物を10重量部 50 にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度

以上含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のピアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項10】 上記硬化剤が微小カブセル潜在型であることを特徴とする請求項1ないし3何れかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項11】 上記溶剤が、上記液状エポキシ樹脂に 相溶性であり、その沸点が200℃以上を有する請求項 1ないし3記載のピアホール充填用導体ペースト組成 物。

【請求項12】 上記溶剤が、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールでセテート、2 -2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステルから選ばれた1種以上からなることを特徴とする請求項2に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。【請求項13】 少なくとも1層の絶縁基材層と2層以上の電極層を有し、各々の絶縁基材層を貫通したビアホール中に請求項1ないし3何れかに記載の導体ペーストを充填硬化して成るビアホール導体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的接続されたブリント配線基板

【請求項14】 上記絶縁基材層が、繊維補強材と熱硬化性樹脂との複合材であることを特徴とする請求項13記載のプリント配線基板。

【請求項15】 絶縁基材層が、アラミド不織布とエボキシ樹脂の複合材であるととを特徴とする請求項13記載のプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料部品の分野に属し、基板のビアホールに充填して、相互接続電極を形成するための導体ペースト組成物と、これを用いたプリント配線基板に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、ブリント配線基板には高密度化と多層化が求められている。 LSI間や部品間の電気配線を最短距離で接続できる基板の層間の電気接続方式としてスルーホール接続とインナビアホール接続法とがある。

【0003】一般のガラス補強エポキシ多層基板に用い 40 られるようなスルーホール接続は、貫通孔に導電性の金 属をメッキすることで層間の電気接続を行うため、必要 な特定の層間電極にのみ接続することは困難であり、ま た通常は基板最上層に電極のランドを有する構成である ため、その部分に表面実装部品の電極ランドを形成する ことができないことから、これらの制約により部品の実 装密度を上げることは難しい。

[0004] これらの問題を解決する方法として貫通孔 でなく、積層基板の半分厚みまでの孔を開けて貫通孔を 減らす方法や、スルーホールに導体ベーストを充填し更 にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度

を向上させる方法(特願昭52-105705号)など が行われているが、製造工程が複雑になりコストならび に量産性に問題がある。

【0005】これに対して、インナビアホール接続は、 多層プリント基板の任意の層間電極を任意の位置で接続 する方法であって、最も回路の高密度の配線を図れると とが知られている。インナビアホール接続では、必要な 各層間のみの接続が可能であり、さらに基板最上層にも 貫通孔がなく実装性も優れている(特願平5-0778 40号、特願昭61-191606号)。 しかしこの接 10 続方式を樹脂基板(例えば、ガラスエポキシ基板)に適 用した場合には、両面基板では低粘度の溶剤型銀ペース トを貫通孔に印刷法を用いて埋め込んだ後、乾燥硬化さ せ導通を確保するのであるが、基板成形後のピアホール 導体の接続固有抵抗値は10-1Q·cm程度と高く、ま たヒートサイクル等の耐熱衝撃における導体ないしはブ リント基板の信頼性の点で課題が残されている。

【0006】インナビアホール方式においては、ビアホ ール導体の形成は、ビアホールへの導体ペーストの印刷 による充填がなされるが、導体ペーストには、充填を容 20 易にするための導体ペーストを低粘度化する必要があ り、これには、従来は、ペースト中の導体粒子量を少な くしたり、粒子の比表面積を小さくするために大きな導 体粒子を用いたり、ペースト中に低沸点の溶剤あるいは 反応性希釈材を添加するなどの方法が行われていた(例 えば、米国特許第5326636号)。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ペース トの低粘度化のために、導体フィラーの添加量を減らし たり、あるいは大きな粒子を用いることは、導体フィラ 一同士の接触点が少なくなりピアホールの接続抵抗値が 大きくなり、また、ヒートサイクル等の熱応力が繰り返 し発生するような使用環境では、信頼性が確保できない 課題があった。

【0008】低沸点の溶剤あるいは反応性希釈剤を添加 する方法では、熱プレスの硬化中にこれら成分の揮発に よる重量減少が大きく、この揮発成分のために基材に膨 れが生じたり、あるいは配線銅箔との接着力が弱くなる 問題があった。また印刷時にペースト中の樹脂成分だけ が印刷マスクに 原状に付着して、ペーストの組成ずれが 40 生じ、ペースト粘度の上昇から連続印刷に課題があっ tc.

【0009】本発明の目的とするところは、配線基板に 充填して形成したインナビアホール導体の固有抵抗の小 さいインナビアホール充填用のペースト組成物を提供し て、このインナビアホール導体による電極層間の電気的 接続を確保し、さらに、インナビアホール導体の耐熱衝 撃性を高めることにある。また、本発明の目的は、低粘 度で低揮発性で連続印刷性に優れインナビアホール充填 用の導体ペーストを提供することにある。さらに、本発 50 いと、ペースト硬化物中の樹脂成分が少なくで結合強度

明の目的は、溶剤による低粘度で且つ低揮発性で、基板 やピアホール導体の膨れなどの欠陥発生を防止し得る導 体ペーストを提供するものである。

【0010】本発明の他の目的は、このような導体ペー ストの使用により信頼性に富んだインナビアホール導体 を形成して、電気的接続性やヒートサイクルに対する信 頼性の高い多層プリント配線基板を提供することにあ

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、概して言え は、ピアホール導体用のペーストが、細粒のCu粒子と 粗粒の絶縁粒子とを一定の割合でエポキシ樹脂液中に分 散させて成る導電性組成物であり、ペーストは、粗粒の 絶縁粒子によるペーストの流動性を高めて印刷性能を保 持しピアホールへの充填を容易にし、ピアホール充填時 には、粗大な絶縁粒子間に集積した細粒Cu粒子相互の 接触頻度を高めて、硬化時には、細粒Cu粒子相互の接 触による固有抵抗を低下させたビアホール導体となすも のである。

【0012】本発明は、詳しくは、ペーストが、Cu粒 子と絶縁粒子の2種のフィラーをそれぞれ平均粒径を特 定の範囲に選択し、これらフィラーと液状エポキシ樹脂 の特定範囲の含有量を規定して、この導電性組成物をビ アホール内に充填して硬化させることにより信頼性の高 いピアホール導体を形成する。とのようなペーストは、 基本的には、(a)平均粒径が0.5~8μmのCu粒 子70~90重量%と、(b) 平均粒径が8~20µm の絶縁粒子0.5~15重量%と、(c)熱硬化性液状 エポキシ樹脂6~17重量%と、からなる組成を有する ものである。

【0013】本発明は、さらに、上記組成のペースト を、基板の1又は2以上の絶縁基材層を貫通したビアホ ール中に充填して熱圧着して硬化させて成るビアホール 導体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的 接続されたプリント配線基板を含む。基板は少なくとも 1層以上の絶縁基材層と2層以上の電極層を有するもの で、ペースト硬化物の導体でピアホール接続を行う多層 プリント基板を提供するものである。

[0014]

[実施の形態]まず、本発明のペースト中にあって導電 体粒子であるCu粒子は、ビアホール導体中にあって相 互接続により導電性を付与するが、導体フィラーは、本 発明において、ペースト組成物中に高濃度に含有される 必要がある。その含有量は、70~90重量%の範囲と し、この範囲では、導体粒子同士の接触確率が高く、接 続ビアホール導体の固有抗値及び熱的又は機械的応力に よる基板歪みが加わった際の導通を確保するすることが できる。70重量%未満では、導体粒子同士の接触頻度 が低くなり低い固有抵抗が得られず、90重量%より多

が得られない。

【0015】また、Cu粒子の粒径は、このような低い固有抵抗値と、高信頼性を得るためには、あまり大き過ぎると相互の接触確率が減少する。一方粒径をあまり小さくすると比表面積が上昇して増粘硬化により、ベースト粘度が高くなり印刷が困難になる。このために、Cu粒子の平均粒径が0.2~8μmの範囲にあることが必要で、これにより導体フィラーを高濃度に分散させることができる。

【0016】 Cu 粒子の比表面積は、ペーストの粘度上 10 昇を抑えるためには、相対的に小さいのがよく、上記の $0.2\sim8~\mu$ m の範囲の平均粒径を前提にして、比表面 積の値は $0.1\sim1.5~m^2$ / g が適当であり、更に望ましくは $0.1\sim1.0~m^2$ / g であることが望ましい。

【0017】Cu粒子の形状については、球状、フレーク状等の上記特性を有するものであれば使用可能であり、導体フィラーとしてCu粒子は、マイグレーションの抑制、経済的供給と価格の安定性の面から望ましいのであるが、しかし、銅粉末は一般に表面酸化され易く、本発明では、銅粉末の酸化皮膜がビアホール導体の導電性を阻害することとなるため銅粉末の表面における酸素 濃度は1.0%以下であることが望ましい。

【0018】次に、ペースト中の絶縁粒子について、絶縁粒子は、Cu粒子より粒径が大きくされて、導電性を確保するためのCu粒子と共にペースト中に分散され、大きな粒子である絶縁粒子がCu粒子を押し退け、押し退けられたCu粒子群の接触頻度を増加させる。これにより接続固有抵抗の小さいインナビアホール導体が実現できる。換言すれば、Cu粒子よりも粗粒の絶縁粒子を30添加することにより、粘度上昇を支配する細粒のCu粒子添加量を減らせることを意味する。さらに、絶縁粒子は、その粒径が大きいために、Cu粒子の一部を絶縁粒子で置換しても、Cu粒子の接触確率を減少させないで、しかも、ペースト粘度を低下させることができるのである。

【0019】絶縁粒子は、8~20μmの範囲の平均粒径が望ましく、またその添加量は、Cu粒子の上記添加量に対して0.5~15重量%が望ましい。絶縁粒子の添加は、連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させ40る効果もある。即ち、絶縁基板に設けたビアホールにだけ充填させるためのマスクや印刷スクリーンが使用され、このマスク上にスキージなどでペーストを刷り込むことによって充填が行われるが、この際ペースト中の樹脂成分だけがマスク表面に樹脂皮膜となって付着残留して、この結果、同じペーストで印刷を繰り返すとペースト中の各フィラー部分と樹脂部分の組成比率が変化する。これにより印刷時のペースト粘度が次第に上昇しついには印刷ができない程固くなる。このような従来のペ50

ーストに対し、本発明のペーストは、粒径の大きな絶縁 粒子の添加により粒子フィラー全成分の比表面積が小さ くされているため、樹脂含有量の減少に対する粘度上昇 を低く押さえることが可能となる。この作用を発揮させ 得る絶縁粒子は、平均粒径が8~20μmが望ましく、 またその添加量は、0.5~15重量%が望ましい。

【0020】絶縁粒子としては、無機材料も有機材料も使用可能であり、無機材料は、特に非金属無機材料、例えば、酸化物粒子、ガラス粒子、セラミックス粒子などが利用できる。絶縁粒子には、例えば、酸化ケイ素(SiO,)、酸化アルミニウム(Al,O,)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)などの酸化物粒子が好ましく利用される。

【0021】また、絶縁粒子には、有機材料として、合成樹脂の使用も可能であり、合成樹脂は、熱圧着による基板材料の積層工程においてペースト中でCu粒子を押し退けてCu粒子群に集合させるに充分な硬さが必要であり、この点から、樹脂材料の軟化点は100℃以上が望ましく、特に、軟化点が150℃以上であればさらによい。この樹脂には、この点から、シリコーン樹脂、ボリイソシアネート樹脂、ボリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂(例えば、ボリスチレン樹脂やジビニルベンゼン樹脂)、アクリル樹脂(好ましくは、ボリメチルメタクリレート樹脂)などの合成樹脂が使用される。

【0022】本発明においては、さらに、絶縁粒子の表面に導電性金属層を形成したものが好ましく使用され、これにより、ビアホールの電極導体の固有抵抗をさらに低下させる効果が大きくなる。このため、上記絶縁粒子にAu、CuやNiなどの金属を表面メッキをしたものが使用され、絶縁粒子の金属層は、Cu粒子と接触して、Cu粒子の凝集による接触確率の増大とともに自体の表面導電性のため、さらにビアホール導体の接続抵抗を低下できる。

【0023】次に、ペースト中の液状のエポキシ樹脂に ついては、ペースト中に上記Cu粒子及び絶縁粒子のフ ィラーを分散させて、ペーストに印刷充填に必要な流動 性を付与し、ビアホール中に充填後の硬化により、上記 のフィラー粒子相互を固定するものである。液状エポキ シ樹脂は、一液で無溶剤型の導体組成物を形成するため に、エポキシ系の液状樹脂が基本的に利用される。液状 のエポキシ樹脂のペースト中への含有量は、6~17重 量%とするのが適当であり、6重量%未満では、ペース ト粘度が高くなり印刷適性上問題となり、また、基板材 料や電極層との接着性が確保されず、ヒートサイクル等 の熱衝撃に伴う導体の抵抗値の変動を抑えることが難し くなる。他方では、液状のエポキシ樹脂のペースト中に 含有量が 1 7 重量%を越えると、Cu粒子の接触頻度が 低下して、硬化した導体の固有抗を低下させる傾向が生 じる。

【0024】上記配合の導体フィラーを高浪度に分散す

るためには、エポキシ樹脂は15×10° cps以下の 粘度が必要であり、それ以上の粘度のエポキシ樹脂を用 いると導体組成物をペースト化した際ペーストの粘度が 著しく高くなり、ペースト粘度が2×10° cps以上 となって、ビアホール充填作業が困難になる。

7

【0025】液状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂などのように、分子中に2以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が使用され、好ましくは 3以上のエポキシ基 10を有する多官能基液状エポキシ樹脂が使用される。また、揮発分を少なくするために液状エポキシ樹脂を分子蒸留したものも使用され得る。

【0026】特に、液状のエポキシ樹脂としては、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ化合物は未硬化樹脂として低粘度であると同時にその硬化物が優れた可撓性を示し、応力に対する緩和効果が大きいためエポキシ樹脂中に10重量部以上配合するとピアホール導体構造の信頼性が高くなる。

【0027】硬化剤については、液状エポキシ樹脂を硬 20 化させるための一般的な硬化剤が使用可能である。硬化剤を例示すると、ジシアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド等のアミン系硬化剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1、1-ジメチル尿素等の尿素系硬化剤、無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタール酸等の酸無水物系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン酸等の芳香族アミン系(アミンアダクト)硬化剤が代表的に用いられる。

【0028】これらの硬化剤の中で、特にベースト組成 30 物の貯蔵安定性およびベーストの充填・印刷等の作業性の観点より、硬化剤を予め微小なカプセルに充填封入した固形状の潜在性硬化剤が望ましい。前記絶縁粒子と混合したものはさらにピアホール接続に有利である。

[0029]本発明のペースト組成物には、溶剤が添加されるのが好ましいが、溶剤は、ペーストに溶解してその粘度及び流動性を調整するものである。本発明のペースト組成物は、ピアホールに充填された後加熱圧縮されるときに、揮発成分が揮散してピアホールに充填した導体構造中にボイドが発生したり、あるいはブリブレグの剥離を生じたりすることがないよう揮発分の抑制が必要である。その揮発量は出来るだけ少ない方が望ましいが、組成物中に2.0%以下だと上記のような不具合は起こらない。このため揮発成分の代表例である溶剤は組成物中に2.0%以下であれば実使用上問題なく、むしろ前記のようにペースト組成物のピアホール充填の際にマスク上で刷り込むときの滑りが良くなり印刷スピードをあげられるばかりか、樹脂成分のマスクへの付着量も減少し連続印刷性に良好な効果がある。

【0030】従来は、このように溶剤添加の効果は知ら

れていたが、溶剤を添加することでその分だけ導体フィラーの分散が良くなりすぎ接触確率が逆に減少させてしまう。そのため、溶剤添加して粘度を下げた分だけ導体フィラーを増量させる必要が生じ、結果として連続印刷性を悪くしてしまう。これに対して、本発明では、上記したように同時に大きな粒径の絶縁粒子を添加することで銅粒子間の接触確率を低下させないで、溶剤による連続印刷に適した流動性とベースト組成変動の防止を確保することができるのである。

【0031】本発明の組成物のための溶剤としては、液 状エポキシ樹脂に相溶性があり、且つ、好ましくは、そ の沸点が200℃以上であるものが採用される。このよ うな溶剤を例示すると、エチルカルビトール、ブチルカ ルビトール、ブチルカルビトールアセテート又は2-2 -4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステル が好ましく使用され、これらの溶剤は、ペースト組成物 の基板へ充填する際の連続印刷時のマスク上のスキージ 滑りが良くなり、且つ、このビアホール充填後の基板と 電極との積層形成時の加熱加圧によっても硬化中のペー ストないしは基板の膨れの発生を防止することができ る。このように積層時の膨れを防止できるのは、上記溶 剤の沸点が積層温度より高く、溶剤は上記積層温度にお いても蒸発し難いためである。そして、この積層後に基 板の熱応力緩和を目的としてなされる後熱処理の段階で は、溶剤は徐々に蒸発させることができ、溶剤の蒸発 が、基板材料の硬化した後であれば膨れる心配はない。 [0032] 本発明によれば、このようにして、低粘度 で低揮発性のビアホール充填用導体ペースト組成物が得 られ、容易にインナビアホール接続を含んだ信頼性の優 れた多層ブリント配線基板を形成することが可能とな る。配線基板としては、樹脂基板が使用され、特に、基 板強化のために繊維補強熱硬化性樹脂シートが使用され る。このためのプリプレグとしては、ガラス繊維補強エ ポキシ樹脂シートや、紙含浸フェノール樹脂シート、ア ラミド繊維補強エポキシ樹脂シート等が好ましく使用さ れ、基板は、積層時のプレス時にその厚みがプリプレグ より硬化後薄くなるものが低抵抗接続、信頼性の面より 望ましい。

【0033】以下、本発明のピアホール充填用導体ペーストを用いた多層ブリント基板の例を図面に基づき詳細に説明する。図1は、多層ブリント配線基板を作製するための基本となる両面ブリント基板6の断面図を示すが、ブリント基板6は積層基材1、銅箔4(図の場合は配線パターンに形成された銅箔41a、42a)、導体ペースト30が硬化したピアホール導体13とからなっている。

【0034】預層基材1としては、現在知られており、 上述した樹脂基材が使える。基材の加熱加圧する前段階 では、プリプレグ10(図2(A))と称され、芯材の 50 ガラス繊維やアラミド繊維等の織布又は不織布に未硬化 の熱硬化性樹脂が含浸してある。基材には、上述のよう に、例えば、ガラスエポキシ基材(ガラス繊維補強エポ キシ樹脂シート)、アラミドエポキシ基材(アラミド繊 維補強エポキシ樹脂シート)、紙フェノール基材(紙含 浸フェノール樹脂シート)等が使用される。

9

【0035】図2(A)において積層基材のプリプレグ 10には、貫通孔13、13を形成して、ピアホール1 3、13とされる。貫通孔13、13の形成には、一般 にはドリルによる穿孔や材料によってはレーザビームに よる孔加工が利用される。図2(B)には、貫通孔1 3、13に、上述の導体ペースト30が充填され、図2 (C) には、ブリプレグ10の両面11、12を銅箔 4、4ではさんであり、図2(D)は、プリプレグ10 の銅箔4、4からプレスにより加熱加圧をして熱圧着し た後の状態を、それぞれ示している。このようにプリプ レグ10は圧縮されて厚みが薄くなり、基材樹脂が硬化 して銅箔4、4と接合されて基板1とされ、さらに、プ リプレグ10に開けた貫通孔13は、加熱加圧後にペー ストの金属充填量が変わらないので、拡径されて、ペー スト30が硬化後にピアホール導体3とされている。 【0036】この状態の導体3は、圧縮されて上下両面 銅箔と接続されており、上下両面銅箔を電極として電気 的接続の役割を果たす。図2(E)は、表面の銅箔4 1、42を加工(エッチング等)して、所望の配線パタ ーンを形成し、加工後の銅箔41a、42aは回路導体 となる。実用に供せられるプリント基板は、この後、半 田レジストを塗布したり、文字や記号を印刷したり、装 着部品を固定するための六開けをするなどの工程が続 く。

【0037】図3(A、B)には、上述のブリント配線 30 基板6の形成方法を繰り返し用いて多層プリント基板6 1を成形する工程を示すが、図3(A)は芯になるプリ ント基板6の両側(上下面)に、既に図2(B)で図示 した貫通孔13に導体ペーストを充填したプリプレグ1 0、10を集積し、その両面にさらに銅箔4、4を対面 して配置している。この状態で、上下面の銅箔4、4か ら加熱加圧すれば、図3(B)に示すように、基材層間 の電極41b、42bがインナビアホール導体3で接続 された多層プリント基板61が得られる。この後、さら に上下面の銅箔43、44を所望のパターン形状の電極 にエッチング加工すれば、この例のように、4層の多層 プリント基板61が完成する。必要によりこの工程を繰 り返しを行えば、より層数の多い多層ブリント基板を作 ることが出来る。

【0038】この例の多層ブリント基板の形成方法にお いては、図3に示すように、芯の両面プリント基板に は、図1の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその 必要はなく、従来あるスルーホール両面ブリント基板が 使用可能であることは容易に判る。この場合、スルーホ ールの貫通孔は前もって埋めておいたほうがよい。スル 50 引きして、ビアホール導体500個の抵抗を求め、さら

ーホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使える ことは言うまでもない。

[0039]

[実施例]

(実施例1)プリント基板用のプリプレグとしては、2 00 μmの厚みのアラミド不織布(帝人(株)製、品名 「TA-01」) にエポキシ樹脂を含浸した外形寸法5 00×500mmのシートを使用し、このプリプレグの 両面に厚み20μmのポリエチレンフィルムを熱プレス を用いて、前記エポキシ樹脂が硬化しないように、10 0℃の温度で10kg/cm゚の圧力で貼合わせ、次い で、ドリルを用いてこのプリプレグに直径0.2mmの 貫通孔、即ちビアホールを多数形成した。

【0040】ピアホール充填用導体ペーストとして、球 形状ならびにフレーク形状のCu金属粒子70~85重 量%と、平均粒径12μmの球状シリカ(SiO。)の 絶縁粒子を0~15重量%と、樹脂成分としてピスフェ ノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株) 製、品名「エピコート828」)3重量%とグルシジル 20 エステル系エポキシ樹脂(東都化成(株)製、品名「Y D-171」) 9重量%と、エポキシ樹脂の硬化剤とし て、アミンアダクト硬化剤 (味の素(株)製、品名「M Y-24」) 3重量%とを、三軸ロールにて混練してペ ーストに調整した。

【0041】表1に、Cu粒子の形状、平均粒径と比表 面積、及びペースト粘度を示す。ペーストの粘度は、組 成調製後のベーストについて室温においてE型粘度計で (JIS K-7117に準拠して) 測定した0.5r pm時の低速回転粘度で示した。

【0042】充填方法は、前記のプリプレグ上のポリエ チレンフィルムをマスクとし、既存のスクリーン印刷機 を用い直接ポリエチレンフィルム上に上記の導電ペース ト300gをポリウレタンスキージで刷り込んで、基板 表面からピアホールに充填した。

【0043】ベーストが充填されたプリプレグから前記 ポリエチレンフィルムを剥離し、次いで、35 mmの銅 箔をプリプレグの両面に貼合わせ、これを熱プレスを用 いてプレス温度180℃、圧力50kgf/cm゚で6 0分間加熱加圧して両面鍋クラッド板を形成した。以上 のような方法を用いて形成した両面銅クラッド板を公知 のエッチング技術を用いて電極パターンを形成して、配 線基板とした.

【0044】表1にそれぞれのペーストを用いたときの 連続印刷を行い粘度が2×10° cps以上になるまで の印刷枚数と、インナビアホール導体の固有抵抗値と、 を示す。インナビアホール導体の固有抵抗値を測定する 方法は、前記両面基板に形成した500個のピアホール を直列にして銅箔に形成した配線を通して4端子測定法 で抵抗値を測定し、測定抵抗値から銅箔分の抵抗を差し 11

に基板の厚みと穴径からその充填体積を求め、計算で固 * [0045] 有抵抗値を算出した。ととで実施例で用いた金属Cu粒 【表1】 子の固有抵抗値は、1.7×10-02 cmであった。

	3	胃粒子			絶縁粒子		測定結果	
试料	粉末形状	粒径 µm	比表面4/g	添加 冠 wt%	シリカ 添加量 wt%	粘度 10°cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印斯 枚数
* 1				85	0	2300	7.1	120
2				84.5	0.5	1540	3.2	150
3	玤	2.0	0.37	84	1.0	1205	0.5	230
4				83	2.0	680	1.3	250
5				80	5.0	420	1.2	320
6				75	10.0	310	1.4	400
7				70	15.0	110	1.6	520
8	フレーク	5.0	1.20	83	2.0	120	0.5	230
9	,,,,	5.0	1.20	80	5.0	40	0.4	380

*) 発明の範囲外

【0046】 この表1からも明らかなように、絶縁粒子 20 ド、ポリメチルメタクリエート (PMMA)、及びポリ のシリカ (SiO,)添加量の増加に従いCu粒子の添 加量を減少させても、ペースト粘度が低下して、また、 インナビアホール導体の固有抵抗値も上昇せずにむしろ 低下しているのがわかる。さらに連続印刷枚数も絶縁粒 子の添加量に従い増加していることがわかる。さらにい ずれのペーストを用いても、ビアホール導体の固有抵抗 値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗 値の10倍以下の低抵抗の接続が得られている。このと とからも絶縁性のSiO、粒子の添加によりCu粒子の 接触確率が向上する効果がわかる。

【0047】(実施例2)との実施例は、導体ペースト の導電粒子として平均粒径2 mmのC u粉を80重量% と、種類の異なる8種類の絶縁粒子(シリカ、アルミ ナ、マグネシア、カルシア、ポリシアネート、ポリイミ

- スチレン)を各5重量%と、樹脂として12重量%のビ スフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシー (株)製、品名「エピコート807」)と、硬化剤とし てアミンアダクト硬化剤 (味の素 (株) 製、品名「PN -23」) 3重量%とを、三軸ロールにて混練し、これ を実施例1と同じプリプレグに充填印刷した。表2に各 種絶縁粒子の種別と調整後のペースト粘度(その測定法 は、実施例1と同じ)を示した。
- 【0048】導体ペーストは、実施例1と同様のブリブ 30 レグを使用し、同じ要領で、ピアホールに導体を備えた 配線基板を形成した。

[0049]

【表2】

核料	絶録	粒子			测定结果	
	推鎖	粒径 μm	添加量 w t %	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印刷枚数
5	シリカ	12	5	420	1.2	320
10	シリカ	. 16	5	240	2.3	390
1 1	アルミナ	10	5	370	1.5	260
1 2	アルミナ	15	5	190	1.7	310
1 3	マグネシア	12	5	280	1.1	320
1 4	カルシア	12	5	210	1.2	370
15	ギリイソシアネート	10	5	330	1.3	420
16	ポリイミド	15	5	380	0.8	330
17	PMMA	16	5	400	0.8	380
18	ポリスチレ ン	14	5	350	0.9	330

Cu粒子;球状,平均粒径;2. 0μm,比表面積;0. 37m²/g Cu粒子添加量;8wt%一定

【0050】表2に、絶縁粒子の異なる各ペーストを用 示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は、絶縁 性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍 以下の低抵抗の接続が得られた。

13

【0051】またこの実施例では、いずれのプリント基 板も、ヒートサイクル試験を行った。これは、基板に加 熱冷却の繰り返し (-55℃~125℃各30分)を1 000サイクルまで行って、そのビアホール抵抗値の変 化を求めたが、表2に示したようにピアホール固有抵抗 値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、 ビアホールの信頼性が損なわれていないことが判る。同 30 様に連続印刷枚数にも改善されている。

【0052】(実施例3)との実施例では、導電ペース トの金属粒子として平均粒径2μmの銅粉を80重量% と、絶縁粒子としての平均粒径12μmの球状シリカ (SiO,)粒子を5重量%と、エポキシ樹脂として、 A群(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノー×

*ルF型エポキシ樹脂)とB群(脂環式エポキシ樹脂、ア いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値などを 20 ミン型エポキシ樹脂、またはグルシジルエステル系エポ キシ樹脂) との2種類の樹脂をブレンドした樹脂総量1 2 重量%と、硬化剤としてアミンアダクト系硬化剤(M Y-24) 3重量%とを、三軸ロールにて混練して導体 ペーストを調整した。この充填用ペースト、実施例1と 同様にして、室温におけるE型粘度計で0.5rpmの 低速回転粘度を測定した。

> 【0053】との導体ペーストを、実施例1と同じプリ プレグに印刷充填し、同様にして、表面に電極パターン を形成したブリント配線基板とした。この実施例では、 ヒートサイクル試験として、はんだリフロー試験を行っ た。即ち、プリント配線基板を溶融はんだにより260 *C10秒加熱する過程を10サイクル繰り返して、ビア ホール導体の接続固有抵抗値の変化を測定した。

[0054] 【表3】

其其	料 路 人 組 税		樹脂B	御題 B		測定結果		
	種類	量 wi%	植類	量 utX	粘度 10°cps	関有抵抗 10 ⁻³ Ωcm	170-変化 本 %	印刷 枚数
L 9		50	脂環式	50	420	1.2	2.1	320
2 0		50	7ミン 型	50	440	2.3	3.2	390
2 1	ピスA型	75		25	370	1.5	2.1	260
2 2		50		50	240	1.7	1.1	310
2 3	1	25	54951	75	180	1.1	0.7	420
2 4		75	279B	25	210	1.2	1.8	370
2 5	ピスド型	50		50	180	0.8	1.1	480
2 6	1	25	1	75	130	0.9	0.5	630

【0055】表3にそれぞれのペーストを用いたとき ー試験の結果および連続印刷枚数の結果を示す。いずれ の、インナビアホール導体の固有抵抗値、はんだリフロ 50 のペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含ん

でいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られる。

15

【0056】また、はんだリフロー試験(260℃10秒)の10サイクル後のビアホール導体の固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていない。特に、グルシジルエステル系を混合した系においては、その含有量が10%以上では変化率は2%以下であり、ビアホール接続信頼性が極めて高いことが判る。

【0057】(実施例4) この実施例では、導電ペース 10トの金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を75~85重量%と、12μm径の球状シリカ(SiO、)粒子表面にAuめっきした絶縁粒子と、粒径10μmのシビニルベンゼン樹脂の粒子表面にAuめっきした絶縁粒子(積水化学(株)製、品名「ミクロバール AU-21*

* 0」)の何れかを5~10重量%、液状エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂25重量部とグルシジルエステル系エポキシ樹脂75重量部のブレンド樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(同上の「MY-24」)3重量%とを、三軸ロールにて混練した。実施例1と同様にして、ビアホール充填用ペーストの室温における低速回転粘度も測定した。【0058】この導体ペーストを実施例1同様にブレプレグに印刷充填し、同様にブリント配線基板に成形した。表4に、それぞれのペーストを用いたときの、ペーストの粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値、及び連続印刷枚数を示す。

[0059]

【表4】

战料	Cu添加 量 ut%	絶縁粒子 種類	Au 17+	亚 ut%	粘皮 10°cps	固有抵抗 10-3Ωcm	印刷枚数
2 7	80	シリカ球状	有り	5	230	0.7	430
2 8	75	シリカ球状	有り	10	130	0.4	550
2 9	80	シリカ球状	無し	5	420	1.2	320
3 0	80	タピニおインモン	有り	. 5	320	0.8	380
3 1	75	タビニネインモン 第	有り	10	260	0.3	440

【0060】表面にAuメッキした絶縁粒子を添加した系においては、実施例1に比べさらに低い固有抵抗の接続が形成できた。また連続印刷時の粘度変化もより安定なものになった。これは、絶縁粒子表面のAu皮膜がエポキシ樹脂との反応性、濡れ性が悪いため前記のようなマスクとの親和性が悪く、結果としてマスクに残る樹脂量が少なくてすむためである。このような絶縁粒子は、またCu粒子の接触確率を向上させるとともに自らの表面導電性も良好なため、低抵抗な接続が行われたと考えられる

【0061】(実施例5) この実施例は、ベースト中の溶剤の効果を調べたもので、導体ベーストは、金属粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO, 絶縁粒子を5重量%と、ビス

フェノールA型エボキシ樹脂とグルシシルエステル系エボキシ樹脂との25対75の比の樹脂ブレンド絵量7~12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「 MY-24」)3重量%と、さらに溶剤として0~5重量%のエチルカルビトール(EC)、ブチルカルビトール (BC)、ブチルカルビトールアセテート(BCA)、2-2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステル(MIBE)の4種何れかとを、三軸ロールにて混練して調製し、実施例1と同様にして、プレプレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。

[0062]

【表5】

17						
拭料	エポキシ 樹脂量(X	溶剂 種類	溶剂量 (%)	粘度 10°cps	固有抵抗 10 Ωcm	印刷 枚数
2 9	12.0	ナシ	0	420	0.7	320
3 2	11.5	ВC	0.5	240	0.8	560
3 3	11.5	ВС	0.5	210	1.1	770
3 4	11.5	ВСА	0.5	180	1.3	720
3 5	11.5	MIBE	0.5	240	1.4	450
3 6	11.9	ВСА	0.1	310	1.1	400
3 7	11.0	ВСА	1.0	140	1.5	550
3 8	10.0	BCA	2.0	110	2.5	790
+3 9	7.0	BCA	5.0	40	6.4	1220

Cu粒子: 球状。 2.0μm 絶縁粒子: シリカ球状 12 μm 2.0 µm 80wt% 5ut%

EZA 1849 75% + 5499811 X78 1849 25% 3wt%

7527971

本発明の範囲外

【0063】表5にそれぞれのペーストを用いたとき の、ペーストの室温における粘度、インナビアホールの 固有抵抗値、連続印刷枚数を示す。溶剤の種類に関わら 20 とができた。 ず、いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の 樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下 である低抵抗の接続が得られた。また溶剤を2%以上添 加した試料では、粘度は低下するものの接続固有抵抗値 が高く、安定な信頼性は得られない。さらに連続印刷枚 数では、溶剤の添加で著しく向上が見られる。とれは、 溶剤の添加により印刷マスク上のスキージの滑りが良く なり、マスクに残留する樹脂量が低く抑えられるからで ある。

【0064】従来の如く、金属粒子と液状エポキシ樹脂 30 の系に溶剤のみを添加するのは、粘度は低下できるが低 い抵抗のピアホール接続が得られなかったのであるが、 この例のように粗粒の絶縁粒子を含む系では、粗粒の絶*

* 縁粒子の存在で溶剤を含んでも良好なピアホール接続が 得られるようになり、かつ連続印刷性との両立も図ると

【0065】(実施例6)次の例は、ペースト中の硬化 剤の効果を調べたもので、第1の実施例と同様に、導体 ベーストの導体粒子として平均粒径2μmのCu粉を8 O重量%と、平均粒径12μmの球状SiO2絶縁粒子 を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシ ジルエステル系エポキシ樹脂とを重量比で25対75に プレンドした樹脂総量8~14.5重量%と、硬化剤と して0.5~7重量%の範囲の無水フタル酸、またはア ミンアダクト系硬化剤(同上の「MY-24」)と、を 三軸ロールにて混練し、直径0.2mmの貫通孔を形成 したプリプレグに充填した。

[0066]

【表6】

試料	硬化剂 種類	硬化剂 量wt%	粘度 10°cps	固有抵抗 10-3Ωcm	印刷 枚数
40		0.5	120	0.5	540
41	酸無水物	3.0	100	1.6	600
4 2		5.0	80	2.2	650
+4 3		7.0	30	6.6	1050
4 4		0.5	150	0.8	660
4 5	アミンアダクト	3.0	220	0.7	530
4 6		5.0	750	2.2	430
*4 7		7.0	2250	2.0	50

*) 本発明の範囲外

[0067]表6にそれぞれのペーストを用いたとき の、ピアホール充填用導体ペーストの室温の粘度、イン ナビアホール導体の固有抵抗値と連続印刷枚数を示す。 硬化剤の重量比に拘わらず、いずれのペーストを用いて 50 粉末では、その添加量が多くなるとペースト粘度が高く

も固有抵抗値は、絶縁性の粗い粒子の効果として、Cu の固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られる。 【0068】しかしアミンアダクト硬化剤のような固体

なり、硬化剤が5重量%を超えるペーストでは、ビアホ ール充填が困難となる。また酸無水物のような揮発性が 大きい硬化剤では、その揮発量が2%を越えるものは基 材と電極の膨れにより満足な両面銅クラッド板が得られ ない。

19

【0069】(実施例7)との実施例では、導電ペース トは、導電粒子として平均粒径2μmのCu粉末を80 重量%と、平均粒径12μm の球状SiO。 絶縁粒子を 5 重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジ ルエステル系エポキシ樹脂とを25対75の重量比でプ 10 き、これにより多数回の連続印刷時のペースト粘度の安 レンドした樹脂総量11.5重量%と、硬化剤として3 重量%のアミンアダクト硬化剤(上記の「MY-2 4」)、さらにBCA溶剤を0.5重量%とを三軸ロー ルにて混練して導体ペースト調製した。導体ペースト を、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充 填してアラミド-エポキシ樹脂複合プレブレグを形成し

【0070】次に、実施例1で接続抵抗を測定するため のパターンを形成して作製した別体のアラミド・エポキ れに熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50k g/cm²で60分間の加熱圧着を行って、4層プリン ト基板を形成した。

【0071】4層基板の2、3層間に形成されたインナ ビアホールの接続抵抗は、実施例1と同様の抵抗値を示 した。同様に6層プリント基板においても、4層と同じ 接続抵抗値で、同様の信頼性が得られた。

【0072】また、上記のペーストを用いて実施例1と 同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板1 枚の両側に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔 30 を形成したプリプレグに充填した2枚のアラミドーエボ キシプレプレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレ ス温度180℃、圧力50kg/cm³で60分間加熱 加圧して4層プリント基板を形成した。この4層プリン ト基板においても、同等のビアホールの接続抵抗が得ら れた。さらにこの方法を用いて作製した6層プリント基 板においても、同様の信頼性が得られた。

*【0073】また実施例1と同様の方法にて作製したア ラミド・エポキシ両面基板の代わりに回路形成されたセ ラミック基板を用いても同様のピアホール接続抵抗の信 頼性が得られた。

[0074]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のピアホ ール充填用導体ペーストは、特に粗粒の絶縁粒子を添加 することにより、粘度上昇を支配する微小なCu粒子添 加量を接触確率を低下させることなく減らせることがで

定性を向上させる効果がある。さらに、沸点の高い少量 の溶剤添加は、ペーストの粘度低下に有効で、熱圧着成 形時の基板の膨れなどの欠陥発生を防止してき、且つ粗 **粒絶縁粒子の併用添加に伴うビアホール接続信頼性と共** に粘度安定性を確保でき、導体ペーストの印刷充填の性 能を高めることができる。

【0075】本発明の導体ペーストを用いたプリント配 線基板によればスルーホールメッキ技術を用いることな くピアホール接続導体の固有抵抗値が低くて、且つピア シ両面基板2枚の間に、上記のプリプレグを挟んで、と 20 ホール接続に対する信頼性の高いプリント配線基板を簡 便且つ容易に実現することができ、その多層化も容易に 実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における両面プリント基板を示 す断面図。

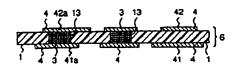
【図2】本発明の実施例に係る両面プリント基板の形成 するための工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例に係る多層プリント基板の形成 方法の工程を示す断面図。

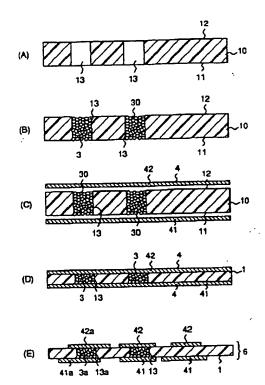
【符号の説明】

- 1 基材層
- プリプレブ 10
- Cu粒子 3
- 4 銅箔
- 6 両面プリント基板
- 61 多層プリント基板

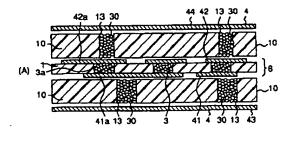
【図1】

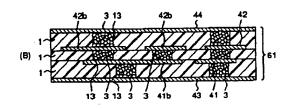


【図2】



【図3】





フロントページの続き

(51)Int.Cl.* H 0 5 K 3/46 識別記号

F I H O 5 K 3/46

S

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-256687

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

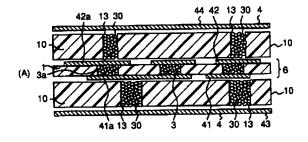
(51) Int.Cl.6		識別記号		FΙ						
H05K				H05K	1/	09			Α	
C08K	3/00			C08K	3/	'00				
C08L				C 0 8 L	. 63/	00			С	
				H05K	3/	40			K	
110011	3/46				3/	46			N	
	0, 10		審査請求	未請求	求項の	の数15	OL	(全 1	2 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番	月	特顯平9-60568		(71)出			821 器産業	#±-}-A	24-	
(22)出願日		平成9年(1997)3月14日							社 真1006	番地
				(72)発明		中谷		1.4400	-	动体 八十三郎
							門具市 式会社		異1006	番地松下電器
				(72)発明		川北		•		
				(12,75				大字門	真1006	番地松下電器
							式会社			
				(72)発	明者	小川	立夫			
						大阪府	門真市	大字門	真1006	番地 松下電器
						産業株	式会社	内		
				(74) (12)				-44-		4-1

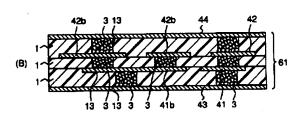
(54) [発明の名称] ピアホール充填用導体ペースト組成物とそれを用いたプリント配線基板

(57)【要約】

【課題】 スルーホールメッキ技術を用いることなく電 極層間のインナビアホール接続を行うことが可能なビアホール充填用ペーストおよびそれを用い多層プリント配 線基板を得ることを目的とする。

【解決手段】 細粒のCu粒子、粗粒の絶縁粒子、液状 エポキシ樹脂及び硬化剤から、低粘度で低揮発性のビアホール用導体ペーストを形成する。貫通孔が形成された 積層基材に導体ペーストを印刷充填し、両側の銅箔とともに、熱圧着後両面が電気的にインナビアホール接続が なされたプリント配線基板とする。大きな粒子径の絶縁 粒子を添加することにより、Cu粒子添加量を減らして、低固有抵抗のビアホール接続とその高信頼性が得られ、ペースト自体の低粘度化と連続印刷性の向上が図れる。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分を含むビアホール充填用導体ペースト組成物、

- (a) 平均粒径が0.5~8μmのCu粒子70~90 重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmの絶縁粒子0.5~15 重量%、及び、
- (c)熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%。

【請求項2】 以下の成分を、必須成分として含み、粘度が2×10⁶ cps以下であるビアホール充填用導体ペースト組成物、

- (a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1 ~1.5m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下であるCu粒子70~90重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~ 15重量%、
- (c)液状エポキシ樹脂6~17重量%、及び、
- (d)硬化剤O.5~5重量%。

【請求項3】 以下の成分を、必須成分として含み、粘度が2×106 cps以下であるビアホール充填用導体ペースト組成物、

- (a) 平均粒径が0.5~8μmで、比表面積が0.1 ~1.5m²/gであり、且つ表面酸素濃度が1.0重量%以下のCu70~90重量%、
- (b) 平均粒径が8~20μmである絶縁粒子0.5~ 15重量%、
- (c)液状エポキシ樹脂6~17重量%、
- (d)硬化剤O.5~5重量%、及び
- (e)溶剤0.1~2重量%。

【請求項4】 上記絶縁粒子が、無機材料より形成されているを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項5】 上記絶縁粒子が、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化カルシウムの中から選ばれた1種以上の無機材料より形成されていることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項6】 上記絶縁粒子が、軟化温度100℃以上 の合成樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3い ずれかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項7】 上記絶縁粒子が、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1、2、3又は6に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物

【請求項8】 上記絶縁粒子が、粒子表面に導電性金属層が形成されているとを特徴とする請求項1ないし6何れかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項9】 上記液状エポキシ樹脂が、ダイマー酸を グリシジルエステル化したエポキシ化合物を10重量部 以上含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれ かに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項10】 上記硬化剤が微小カプセル潜在型であることを特徴とする請求項1ないし3何れかに記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。

【請求項11】 上記溶剤が、上記液状エポキシ樹脂に 相溶性であり、その沸点が200℃以上を有する請求項 1ないし3記載のビアホール充填用導体ペースト組成 物。

【請求項12】 上記溶剤が、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、2-2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステルから選ばれた1種以上からなることを特徴とする請求項2に記載のビアホール充填用導体ペースト組成物。【請求項13】 少なくとも1層の絶縁基材層と2層以上の電極層を有し、各々の絶縁基材層を貫通したビアホール中に請求項1ないし3何れかに記載の導体ペーストを充填硬化して成るビアホール導体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板。

【請求項14】 上記絶縁基材層が、繊維補強材と熱硬化性樹脂との複合材であることを特徴とする請求項13 記載のプリント配線基板。

【請求項15】 絶縁基材層が、アラミド不織布とエポキシ樹脂の複合材であることを特徴とする請求項13記載のプリント配線基板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子材料部品の分野に属し、基板のビアホールに充填して、相互接続電極を形成するための導体ペースト組成物と、これを用いたプリント配線基板に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、電子機器の高性能化、小型化に伴い、プリント配線基板には高密度化と多層化が求められている。LSI間や部品間の電気配線を最短距離で接続できる基板の層間の電気接続方式としてスルーホール接続とインナビアホール接続法とがある。

【0003】一般のガラス補強エポキシ多層基板に用いられるようなスルーホール接続は、貫通孔に導電性の金属をメッキすることで層間の電気接続を行うため、必要な特定の層間電極にのみ接続することは困難であり、また通常は基板最上層に電極のランドを有する構成であるため、その部分に表面実装部品の電極ランドを形成することができないことから、これらの制約により部品の実装密度を上げることは難しい。

【0004】これらの問題を解決する方法として貫通孔でなく、積層基板の半分厚みまでの孔を開けて貫通孔を減らす方法や、スルーホールに導体ペーストを充填し更にメッキする工程にて基板最上層の孔を塞ぎ、実装密度

を向上させる方法 (特願昭52-105705号) などが行われているが、製造工程が複雑になりコストならびに量産性に問題がある。

【0005】これに対して、インナビアホール接続は、多層プリント基板の任意の層間電極を任意の位置で接続する方法であって、最も回路の高密度の配線を図れることが知られている。インナビアホール接続では、必要な各層間のみの接続が可能であり、さらに基板最上層にも貫通孔がなく実装性も優れている(特願平5-077840号、特願昭61-191606号)。しかしこの接続方式を樹脂基板(例えば、ガラスエポキシ基板)に適用した場合には、両面基板では低粘度の溶剤型銀ペーストを貫通孔に印刷法を用いて埋め込んだ後、乾燥硬化させ導通を確保するのであるが、基板成形後のビアホール導体の接続固有抵抗値は $10^{-3}\Omega$ ·cm程度と高く、またヒートサイクル等の耐熱衝撃における導体ないしはプリント基板の信頼性の点で課題が残されている。

【0006】インナビアホール方式においては、ビアホール導体の形成は、ビアホールへの導体ペーストの印刷による充填がなされるが、導体ペーストには、充填を容易にするための導体ペーストを低粘度化する必要があり、これには、従来は、ペースト中の導体粒子量を少なくしたり、粒子の比表面積を小さくするために大きな導体粒子を用いたり、ペースト中に低沸点の溶剤あるいは反応性希釈材を添加するなどの方法が行われていた(例えば、米国特許第5326636号)。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ペーストの低粘度化のために、導体フィラーの添加量を減らしたり、あるいは大きな粒子を用いることは、導体フィラー同士の接触点が少なくなりビアホールの接続抵抗値が大きくなり、また、ヒートサイクル等の熱応力が繰り返し発生するような使用環境では、信頼性が確保できない課題があった。

【0008】低沸点の溶剤あるいは反応性希釈剤を添加する方法では、熱プレスの硬化中にこれら成分の揮発による重量減少が大きく、この揮発成分のために基材に膨れが生じたり、あるいは配線銅箔との接着力が弱くなる問題があった。また印刷時にペースト中の樹脂成分だけが印刷マスクに膜状に付着して、ペーストの組成ずれが生じ、ペースト粘度の上昇から連続印刷に課題があった。

【0009】本発明の目的とするところは、配線基板に 充填して形成したインナビアホール導体の固有抵抗の小 さいインナビアホール充填用のペースト組成物を提供し て、このインナビアホール導体による電極層間の電気的 接続を確保し、さらに、インナビアホール導体の耐熱衝 撃性を高めることにある。また、本発明の目的は、低粘 度で低揮発性で連続印刷性に優れインナビアホール充填 用の導体ペーストを提供することにある。さらに、本発 明の目的は、溶剤による低粘度で且つ低揮発性で、基板 やビアホール導体の膨れなどの欠陥発生を防止し得る導 体ペーストを提供するものである。

【0010】本発明の他の目的は、このような導体ペーストの使用により信頼性に富んだインナビアホール導体を形成して、電気的接続性やヒートサイクルに対する信頼性の高い多層プリント配線基板を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、概して言えば、ビアホール導体用のペーストが、細粒のCu粒子と粗粒の絶縁粒子とを一定の割合でエポキシ樹脂液中に分散させて成る導電性組成物であり、ペーストは、粗粒の絶縁粒子によるペーストの流動性を高めて印刷性能を保持しビアホールへの充填を容易にし、ビアホール充填時には、粗大な絶縁粒子間に集積した細粒Cu粒子相互の接触頻度を高めて、硬化時には、細粒Cu粒子相互の接触による固有抵抗を低下させたビアホール導体となすものである。

【0012】本発明は、詳しくは、ペーストが、Cu粒子と絶縁粒子の2種のフィラーをそれぞれ平均粒径を特定の範囲に選択し、これらフィラーと液状エポキシ樹脂の特定範囲の含有量を規定して、この導電性組成物をビアホール内に充填して硬化させることにより信頼性の高いビアホール導体を形成する。このようなペーストは、基本的には、(a)平均粒径が0.5~8μmのCu粒子70~90重量%と、(b)平均粒径が8~20μmの絶縁粒子0.5~15重量%と、(c)熱硬化性液状エポキシ樹脂6~17重量%と、からなる組成を有するものである。

【0013】本発明は、さらに、上記組成のペーストを、基板の1又は2以上の絶縁基材層を貫通したビアホール中に充填して熱圧着して硬化させて成るビアホール 尊体を有し、ビアホール導体により各電極層間が電気的接続されたプリント配線基板を含む。基板は少なくとも 1層以上の絶縁基材層と2層以上の電極層を有するもので、ペースト硬化物の導体でビアホール接続を行う多層プリント基板を提供するものである。

[0014]

【実施の形態】まず、本発明のペースト中にあって導電体粒子であるCu粒子は、ビアホール導体中にあって相互接続により導電性を付与するが、導体フィラーは、本発明において、ペースト組成物中に高濃度に含有される必要がある。その含有量は、70~90重量%の範囲とし、この範囲では、導体粒子同士の接触確率が高く、接続ビアホール導体の固有抗値及び熱的又は機械的応力による基板歪みが加わった際の導通を確保するすることができる。70重量%未満では、導体粒子同士の接触頻度が低くなり低い固有抵抗が得られず、90重量%より多いと、ペースト硬化物中の樹脂成分が少なくで結合強度

が得られない。

【0015】また、Cu粒子の粒径は、このような低い固有抵抗値と、高信頼性を得るためには、あまり大き過ぎると相互の接触確率が減少する。一方粒径をあまり小さくすると比表面積が上昇して増粘硬化により、ペースト粘度が高くなり印刷が困難になる。このために、Cu粒子の平均粒径が0.2~8μmの範囲にあることが必要で、これにより導体フィラーを高濃度に分散させることができる。

【0016】Cu 粒子の比表面積は、ペーストの粘度上昇を抑えるためには、相対的に小さいのがよく、上記の $0.2\sim 8\mu$ mの範囲の平均粒径を前提にして、比表面積の値は $0.1\sim 1.5m^2$ /gが適当であり、更に望ましくは $0.1\sim 1.0m^2$ /gであることが望ましい。

【0017】Cu粒子の形状については、球状、フレーク状等の上記特性を有するものであれば使用可能であり、導体フィラーとしてCu粒子は、マイグレーションの抑制、経済的供給と価格の安定性の面から望ましいのであるが、しかし、銅粉末は一般に表面酸化され易く、本発明では、銅粉末の酸化皮膜がビアホール導体の導電性を阻害することとなるため銅粉末の表面における酸素濃度は1.0%以下であることが望ましい。

【0018】次に、ペースト中の絶縁粒子について、絶縁粒子は、Cu粒子より粒径が大きくされて、導電性を確保するためのCu粒子と共にペースト中に分散され、大きな粒子である絶縁粒子がCu粒子を押し退け、押し退けられたCu粒子群の接触頻度を増加させる。これにより接続固有抵抗の小さいインナビアホール導体が実現できる。換言すれば、Cu粒子よりも粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する細粒のCu粒子添加量を減らせることを意味する。さらに、絶縁粒子は、その粒径が大きいために、Cu粒子の一部を絶縁粒子で置換しても、Cu粒子の接触確率を減少させないで、しかも、ペースト粘度を低下させることができるのである。

【0019】絶縁粒子は、8~20μmの範囲の平均粒径が望ましく、またその添加量は、Cu粒子の上記添加量に対して0.5~15重量%が望ましい。絶縁粒子の添加は、連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させる効果もある。即ち、絶縁基板に設けたビアホールに英体ペーストを充填するに際して、所定のビアホールにだけ充填させるためのマスクや印刷スクリーンが使用され、このマスク上にスキージなどでペーストを刷り込むことによって充填が行われるが、この際ペースト中の樹脂成分だけがマスク表面に樹脂皮膜となって付着残留して、この結果、同じペーストで印刷を繰り返すとペースト中の各フィラー部分と樹脂部分の組成比率が変化する。これにより印刷時のペースト粘度が次第に上昇しついには印刷ができない程固くなる。このような従来のペ

ーストに対し、本発明のペーストは、粒径の大きな絶縁粒子の添加により粒子フィラー全成分の比表面積が小さくされているため、樹脂含有量の減少に対する粘度上昇を低く押さえることが可能となる。この作用を発揮させ得る絶縁粒子は、平均粒径が8~20μmが望ましく、またその添加量は、0.5~15重量%が望ましい。

【0020】絶縁粒子としては、無機材料も有機材料も使用可能であり、無機材料は、特に非金属無機材料、例えば、酸化物粒子、ガラス粒子、セラミックス粒子などが利用できる。絶縁粒子には、例えば、酸化ケイ素(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)などの酸化物粒子が好ましく利用される。

【0021】また、絶縁粒子には、有機材料として、合成樹脂の使用も可能であり、合成樹脂は、熱圧着による基板材料の積層工程においてペースト中でCu粒子を押し退けてCu粒子群に集合させるに充分な硬さが必要であり、この点から、樹脂材料の軟化点は100℃以上が望ましく、特に、軟化点が150℃以上であればさらによい。この樹脂には、この点から、シリコーン樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ポリイミド樹脂、芳香族ビニル樹脂(例えば、ポリスチレン樹脂やジビニルベンゼン樹脂)、アクリル樹脂(好ましくは、ポリメチルメタクリレート樹脂)などの合成樹脂が使用される。

【0022】本発明においては、さらに、絶縁粒子の表面に導電性金属層を形成したものが好ましく使用され、これにより、ビアホールの電極導体の固有抵抗をさらに低下させる効果が大きくなる。このため、上記絶縁粒子にAu、CuやNiなどの金属を表面メッキをしたものが使用され、絶縁粒子の金属層は、Cu粒子と接触して、Cu粒子の凝集による接触確率の増大とともに自体の表面導電性のため、さらにビアホール導体の接続抵抗を低下できる。

【0023】次に、ペースト中の液状のエポキシ樹脂に ついては、ペースト中に上記Cu粒子及び絶縁粒子のフ ィラーを分散させて、ペーストに印刷充填に必要な流動 性を付与し、ビアホール中に充填後の硬化により、上記 のフィラー粒子相互を固定するものである。液状エポキ シ樹脂は、一液で無溶剤型の導体組成物を形成するため に、エポキシ系の液状樹脂が基本的に利用される。液状 のエポキシ樹脂のペースト中への含有量は、6~17重 量%とするのが適当であり、6重量%未満では、ペース ト粘度が高くなり印刷適性上問題となり、また、基板材 料や電極層との接着性が確保されず、ヒートサイクル等 の熱衝撃に伴う導体の抵抗値の変動を抑えることが難し くなる。他方では、液状のエポキシ樹脂のペースト中に 含有量が17重量%を越えると、Cu粒子の接触頻度が 低下して、硬化した導体の固有抗を低下させる傾向が生 じる.

【0024】上記配合の導体フィラーを高濃度に分散す

るためには、エポキシ樹脂は15×10³ cps以下の 粘度が必要であり、それ以上の粘度のエポキシ樹脂を用 いると導体組成物をペースト化した際ペーストの粘度が 著しく高くなり、ペースト粘度が2×10⁶ cps以上 となって、ビアホール充填作業が困難になる。

【0025】液状のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂などのように、分子中に2以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が使用され、好ましくは 3以上のエポキシ基を有する多官能基液状エポキシ樹脂が使用される。また、揮発分を少なくするために液状エポキシ樹脂を分子蒸留したものも使用され得る。

【0026】特に、液状のエポキシ樹脂としては、ダイマー酸をグリシジルエステル化したエポキシ化合物は未硬化樹脂として低粘度であると同時にその硬化物が優れた可撓性を示し、応力に対する緩和効果が大きいためエポキシ樹脂中に10重量部以上配合するとビアホール導体構造の信頼性が高くなる。

【0027】硬化剤については、液状エポキシ樹脂を硬化させるための一般的な硬化剤が使用可能である。硬化剤を例示すると、ジシアンジアミド、カルボン酸ヒドラジド等のアミン系硬化剤、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1、1-ジメチル尿素等の尿素系硬化剤、無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタール酸等の酸無水物系硬化剤、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン酸等の芳香族アミン系(アミンアダクト)硬化剤が代表的に用いられる。

【0028】これらの硬化剤の中で、特にペースト組成物の貯蔵安定性およびペーストの充填・印刷等の作業性の観点より、硬化剤を予め微小なカプセルに充填封入した固形状の潜在性硬化剤が望ましい。前記絶縁粒子と混合したものはさらにビアホール接続に有利である。

【0029】本発明のペースト組成物には、溶剤が添加されるのが好ましいが、溶剤は、ペーストに溶解してその粘度及び流動性を調整するものである。本発明のペースト組成物は、ビアホールに充填された後加熱圧縮されるときに、揮発成分が揮散してビアホールに充填した導体構造中にボイドが発生したり、あるいはプリプレグの剥離を生じたりすることがないよう揮発分の抑制が必要である。その揮発量は出来るだけ少ない方が望ましいが、組成物中に2.0%以下だと上記のような不具合は起こらない。このため揮発成分の代表例である溶剤は組成物中に2.0%以下であれば実使用上問題なく、むしろ前記のようにペースト組成物のビアホール充填の際にマスク上で刷り込むときの滑りが良くなり印刷スピードをあげられるばかりか、樹脂成分のマスクへの付着量も減少し連続印刷性に良好な効果がある。

【0030】従来は、このように溶剤添加の効果は知ら

れていたが、溶剤を添加することでその分だけ導体フィラーの分散が良くなりすぎ接触確率が逆に減少させてしまう。そのため、溶剤添加して粘度を下げた分だけ導体フィラーを増量させる必要が生じ、結果として連続印刷性を悪くしてしまう。これに対して、本発明では、上記したように同時に大きな粒径の絶縁粒子を添加することで銅粒子間の接触確率を低下させないで、溶剤による連続印刷に適した流動性とペースト組成変動の防止を確保することができるのである。

【0031】本発明の組成物のための溶剤としては、液 状エポキシ樹脂に相溶性があり、且つ、好ましくは、そ の沸点が200℃以上であるものが採用される。このよ うな溶剤を例示すると、エチルカルビトール、ブチルカ ルビトール、ブチルカルビトールアセテート又は2-2 -4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステル が好ましく使用され、これらの溶剤は、ペースト組成物 の基板へ充填する際の連続印刷時のマスク上のスキージ 滑りが良くなり、且つ、このビアホール充填後の基板と 電極との積層形成時の加熱加圧によっても硬化中のペー ストないしは基板の膨れの発生を防止することができ る。このように積層時の膨れを防止できるのは、上記溶 剤の沸点が積層温度より高く、溶剤は上記積層温度にお いても蒸発し難いためである。そして、この積層後に基 板の熱応力緩和を目的としてなされる後熱処理の段階で は、溶剤は徐々に蒸発させることができ、溶剤の蒸発 が、基板材料の硬化した後であれば膨れる心配はない。 【0032】本発明によれば、このようにして、低粘度 で低揮発性のビアホール充填用導体ペースト組成物が得 られ、容易にインナビアホール接続を含んだ信頼性の優 れた多層プリント配線基板を形成することが可能とな る。配線基板としては、樹脂基板が使用され、特に、基 板強化のために繊維補強熱硬化性樹脂シートが使用され る。このためのプリプレグとしては、ガラス繊維補強工 ポキシ樹脂シートや、紙含浸フェノール樹脂シート、ア ラミド繊維補強エポキシ樹脂シート等が好ましく使用さ れ、基板は、積層時のプレス時にその厚みがプリプレグ より硬化後薄くなるものが低抵抗接続、信頼性の面より 望ましい。

【0033】以下、本発明のビアホール充填用導体ペーストを用いた多層プリント基板の例を図面に基づき詳細に説明する。図1は、多層プリント配線基板を作製するための基本となる両面プリント基板6の断面図を示すが、プリント基板6は積層基材1、銅箔4(図の場合は配線パターンに形成された銅箔41a、42a)、導体ペースト30が硬化したビアホール導体13とからなっている。

【0034】積層基材1としては、現在知られており、 上述した樹脂基材が使える。基材の加熱加圧する前段階 では、プリプレグ10(図2(A))と称され、芯材の ガラス繊維やアラミド繊維等の織布又は不織布に未硬化 の熱硬化性樹脂が含浸してある。基材には、上述のように、例えば、ガラスエポキシ基材(ガラス繊維補強エポキシ樹脂シート)、アラミドエポキシ基材(アラミド繊維補強エポキシ樹脂シート)、紙フェノール基材(紙含浸フェノール樹脂シート)等が使用される。

【0035】図2(A)において積層基材のプリプレグ10には、貫通孔13、13を形成して、ビアホール13、13とされる。貫通孔13、13の形成には、一般にはドリルによる穿孔や材料によってはレーザビームによる孔加工が利用される。図2(B)には、貫通孔13、13に、上述の導体ペースト30が充填され、図2(C)には、プリプレグ10の両面11、12を銅箔4、4ではさんであり、図2(D)は、プリプレグ10の銅箔4、4からプレスにより加熱加圧をして熱圧着した後の状態を、それぞれ示している。このようにプリプレグ10は圧縮されて厚みが薄くなり、基材樹脂が硬化して銅箔4、4と接合されて基板1とされ、さらに、プリプレグ10に開けた貫通孔13は、加熱加圧後にペーストの金属充填量が変わらないので、拡径されて、ペースト30が硬化後にビアホール導体3とされている。

【0036】この状態の導体3は、圧縮されて上下両面 銅箔と接続されており、上下両面銅箔を電極として電気 的接続の役割を果たす。図2(E)は、表面の銅箔4 1、42を加工(エッチング等)して、所望の配線パタ ーンを形成し、加工後の銅箔41a、42aは回路導体 となる。実用に供せられるプリント基板は、この後、半 田レジストを塗布したり、文字や記号を印刷したり、装 着部品を固定するための穴開けをするなどの工程が続 く。

【0037】図3(A、B)には、上述のプリント配線 基板6の形成方法を繰り返し用いて多層プリント基板61を成形する工程を示すが、図3(A)は芯になるプリント基板6の両側(上下面)に、既に図2(B)で図示した貫通孔13に導体ペーストを充填したプリプレグ10、10を集積し、その両面にさらに銅箔4、4を対面して配置している。この状態で、上下面の銅箔4、4から加熱加圧すれば、図3(B)に示すように、基材層間の電極41b、42bがインナビアホール導体3で接続された多層プリント基板61が得られる。この後、さらに上下面の銅箔43、44を所望のパターン形状の電極にエッチング加工すれば、この例のように、4層の多層プリント基板61が完成する。必要によりこの工程を繰り返しを行えば、より層数の多い多層プリント基板を作ることが出来る。

【0038】この例の多層プリント基板の形成方法においては、図3に示すように、芯の両面プリント基板には、図1の両面プリント基板を用いたが、必ずしもその必要はなく、従来あるスルーホール両面プリント基板が使用可能であることは容易に判る。この場合、スルーホールの貫通孔は前もって埋めておいたほうがよい。スル

ーホール基板ばかりでなくセラミックの基板等が使える ことは言うまでもない。

[0039]

【実施例】

(実施例1)プリント基板用のプリプレグとしては、200μmの厚みのアラミド不織布(帝人(株)製、品名「TA-01」)にエポキシ樹脂を含浸した外形寸法500×500mmのシートを使用し、このプリプレグの両面に厚み20μmのポリエチレンフィルムを熱プレスを用いて、前記エポキシ樹脂が硬化しないように、100℃の温度で10kg/cm²の圧力で貼合わせ、次いで、ドリルを用いてこのプリプレグに直径0.2mmの貫通孔、即ちビアホールを多数形成した。

【0041】表1に、Cu粒子の形状、平均粒径と比表面積、及びペースト粘度を示す。ペーストの粘度は、組成調製後のペーストについて室温においてE型粘度計で(JIS K-7117に準拠して)測定した0.5rpm時の低速回転粘度で示した。

【0042】充填方法は、前記のプリプレグ上のポリエチレンフィルムをマスクとし、既存のスクリーン印刷機を用い直接ポリエチレンフィルム上に上記の導電ペースト300gをポリウレタンスキージで刷り込んで、基板表面からビアホールに充填した。

【0043】ペーストが充填されたプリプレグから前記ポリエチレンフィルムを剥離し、次いで、35μmの銅箔をプリプレグの両面に貼合わせ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kgf/cm²で60分間加熱加圧して両面銅クラッド板を形成した。以上のような方法を用いて形成した両面銅クラッド板を公知のエッチング技術を用いて電極パターンを形成して、配線基板とした。

【0044】表1にそれぞれのペーストを用いたときの連続印刷を行い粘度が2×10⁶ cps以上になるまでの印刷枚数と、インナビアホール導体の固有抵抗値と、を示す。インナビアホール導体の固有抵抗値を測定する方法は、前記両面基板に形成した500個のビアホールを直列にして銅箔に形成した配線を通して4端子測定法で抵抗値を測定し、測定抵抗値から銅箔分の抵抗を差し引きして、ビアホール導体500個の抵抗を求め、さら

に基板の厚みと穴径からその充填体積を求め、計算で固有抵抗値を算出した。ここで実施例で用いた金属Cu 粒子の固有抵抗値は、 $1.7 \times 10^{-6} \Omega cm$ であった。

【0045】 【表1】

	£	月粒子			絶縁粒子		測定結果	
试料	粉末形状	粒径 μ 加	比表面模 m²/g	添加 量 wt%	シリカ 添加量 wt%	粘度 10°cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印刷枚数
* 1				85	0	2300	7.1	120
2				84.5	0.5	1540	3.2	150
3	蜂	2.0	0.37	84	1.0	1205	0.5	230
4				83	2.0	680	1.3	250
5				80	5.0	420	1.2	320
5				75	10.0	310	1.4	400
7				70	15.0	110	1.6	520
8	フレーク	5.0	1.20	83	2.0	120	0.5	230
9	7.5-7	5.0	1.20	80	5.0	40	0.4	380

*) 発明の範囲外

【0046】この表1からも明らかなように、絶縁粒子のシリカ(SiO_2)添加量の増加に従いCu粒子の添加量を減少させても、ペースト粘度が低下して、また、インナビアホール導体の固有抵抗値も上昇せずにむしろ低下しているのがわかる。さらに連続印刷枚数も絶縁粒子の添加量に従い増加していることがわかる。さらにいずれのペーストを用いても、ビアホール導体の固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られている。このことからも絶縁性の SiO_2 粒子の添加によりCu粒子の接触確率が向上する効果がわかる。

【0047】(実施例2)この実施例は、導体ペーストの導電粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、種類の異なる8種類の絶縁粒子(シリカ、アルミナ、マグネシア、カルシア、ポリシアネート、ポリイミ

・ド、ポリメチルメタクリエート(PMMA)、及びポリスチレン)を各5重量%と、樹脂として12重量%のビスフェノールF型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、品名「エピコート807」)と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「PN-23」)3重量%とを、三軸ロールにて混練し、これを実施例1と同じプリプレグに充填印刷した。表2に各種絶縁粒子の種別と調整後のペースト粘度(その測定法は、実施例1と同じ)を示した。

【0048】導体ペーストは、実施例1と同様のプリプレグを使用し、同じ要領で、ビアホールに導体を備えた配線基板を形成した。

[0049]

【表2】

採料	絶縁	粒子	`		测定結果	
	粒類	粒径 μm:	添加① w t %	粘度 10 ³ cps	固有抵抗 10 ⁻⁵ Ωcm	印朗 枚敛
5	シリカ	12	5	420	1.2	320
1 0	シリカ	16	5	240	2.3	390
1 1	アルミナ	10	5	370	1.5	260
1 2	アルミナ	15	5	190	1.7	310
1 3	マグネシア	12	5	280	1.1	320
1 4	カルシア	12	5	210	1.2	370
1 5	ポリイソシアネート	10	5	330	1.3	420
16	ポリイミド	15	5	380	0.8	330
1 7	РММА	16	5	400	0.8	380
1 8	ポリスチレン	14	5	350	0.9	330

Cu粒子;球状,平均粒径;2.0 μm,比衰面殼;0.37 m²/g Cu粒子添加亞;8 mt% 一定

【0050】表2に、絶縁粒子の異なる各ペーストを用いたときの、インナビアホール導体の固有抵抗値などを示す。いずれのペーストを用いても固有抵抗値は、絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られた。

【0051】またこの実施例では、いずれのプリント基板も、ヒートサイクル試験を行った。これは、基板に加熱冷却の繰り返し(-55℃~125℃各30分)を1000サイクルまで行って、そのビアホール抵抗値の変化を求めたが、表2に示したようにビアホール固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていないことが判る。同様に連続印刷枚数にも改善されている。

【0052】(実施例3) この実施例では、導電ペーストの金属粒子として平均粒径 2μ mの銅粉を80重量%と、絶縁粒子としての平均粒径 12μ mの球状シリカ(SiO_2)粒子を5重量%と、エポキシ樹脂として、A群(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノー

ルF型エポキシ樹脂)とB群(脂環式エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、またはグルシジルエステル系エポキシ樹脂)との2種類の樹脂をブレンドした樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト系硬化剤(MY-24)3重量%とを、三軸ロールにて混練して導体ペーストを調整した。この充填用ペースト、実施例1と同様にして、室温におけるE型粘度計で0.5rpmの低速回転粘度を測定した。

【0053】この導体ペーストを、実施例1と同じプリプレグに印刷充填し、同様にして、表面に電極パターンを形成したプリント配線基板とした。この実施例では、ヒートサイクル試験として、はんだリフロー試験を行った。即ち、プリント配線基板を溶融はんだにより260℃10秒加熱する過程を10サイクル繰り返して、ビアホール導体の接続固有抵抗値の変化を測定した。

【0054】 【表3】

試料	的 M A		樹脂B			闷定结块		
	和寫	∰ wt%	红色	U wt%	粘度 10°cps	固有抵抗 10⁻⁵Ωc□	970-安化 率 %	印刷 枚数
19		50	脂環式	50	420	1.2	2.1	320
2 0		50	7:> 型	50	440	2.3	3.2	390
2 1	ピスA型	75		25	370	1.5	2.1	260
2 2	1	50		50	240	1.7	1.1	310
2 3	}	25	グリシラル	75	180	1.1	0.7	420
2 4		75	2,7911	25	210	1.2	1.8	370
2 5	ピスト型	50		50	180	0.8	1.1	480
2 6	1	25	1	75	130	0.9	0.5	630

【0055】表3にそれぞれのペーストを用いたとき の、インナビアホール導体の固有抵抗値、はんだリフロ 一試験の結果および連続印刷枚数の結果を示す。いずれ のペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含ん でいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵 抗の接続が得られる。

【0056】また、はんだリフロー試験(260℃10秒)の10サイクル後のピアホール導体の固有抵抗値の変化は初期固有抵抗値に対して10%以下であり、ビアホールの信頼性が損なわれていない。特に、グルシジルエステル系を混合した系においては、その含有量が10%以上では変化率は2%以下であり、ビアホール接続信頼性が極めて高いことが判る。

【0057】(実施例4) この実施例では、導電ペーストの金属粒子として平均粒径 2μ mのCu粉を $75\sim 8$ 5重量%と、 12μ m径の球状シリカ(SiO_2)粒子表面に Au めっきした絶縁粒子と、粒径 10μ mのジビニルベンゼン樹脂の粒子表面に Au めっきした絶縁粒子(積水化学(株)製、品名「ミクロパール AU - 21

0」)の何れかを5~10重量%、液状工ポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂25重量部とグルシジルエステル系エポキシ樹脂75重量部のブレンド樹脂総量12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(同上の「MY-24」)3重量%とを、三軸ロールにて混練した。実施例1と同様にして、ビアホール充填用ペーストの室温における低速回転粘度も測定した。【0058】この導体ペーストを実施例1同様にプレプレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。表4に、それぞれのペーストを用いたときの、ペーストの粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値、及び連続印刷枚数を示す。

[0059]

【表4】

林村	Cu添加 量 wt%	絶縁粒子 種類	A u メッキ	量 ut%	粘度 10°cps	固有抵抗 10-5Ωcm	印謝 枚数
2 7	80	シリカ球状	有り	5	230	0.7	430
2 8	75	シリカ球状	有り	10	130	0.4	550
2 9	80	シリカ球状	無し	5	420	1.2	320
3 0	80	ダビニルベンモン	育り	5	320	0.8	380
3 1	75	gendkyen.	有り	10	260	0.3	440

【0060】表面にAuメッキした絶縁粒子を添加した 系においては、実施例1に比べさらに低い固有抵抗の接 続が形成できた。また連続印刷時の粘度変化もより安定 なものになった。これは、絶縁粒子表面のAu皮膜がエ ポキシ樹脂との反応性、濡れ性が悪いため前記のような マスクとの親和性が悪く、結果としてマスクに残る樹脂 量が少なくてすむためである。このような絶縁粒子は、 またCu粒子の接触確率を向上させるとともに自らの表 面導電性も良好なため、低抵抗な接続が行われたと考え られる。

【0061】(実施例5)この実施例は、ペースト中の 溶剤の効果を調べたもので、導体ペーストは、金属粒子 として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒 径12μm の球状SiO₂ 絶縁粒子を5重量%と、ビス フェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂との25対75の比の樹脂ブレンド総量7~12重量%と、硬化剤としてアミンアダクト硬化剤(味の素(株)製、品名「MY-24」)3重量%と、さらに溶剤として0~5重量%のエチルカルビトール(EC)、ブチルカルビトール(BC)、ブチルカルビトールアセテート(BCA)、2-2-4トリメチルペンタンジオールモノイソ酪酸エステル(MIBE)の4種何れかとを、三軸ロールにて混練して調製し、実施例1と同様にして、プレプレグに印刷充填し、同様にプリント配線基板に成形した。

[0062]

【表5】

试料	エポキシ 樹脂量(%	溶剂 種類	溶剂量 (%)	结度 10 ³ cps	固有抵抗 10° Ωcm	印刷 枚数
2 9	12.0	ナシ	0	420	0.7	320
3 2	11.5	ЕC	0.5	240	0.8	560
3 3	11.5	ВС	0.5	210	1.1	770
3 4	11.5	BCA	0.5	180	1.3	720
3 5	11.5	MIBE	0.5	240	1.4	450
3 6	11.9	ВСА	0.1	310	1.1	400
3 7	11.0	ВСА	1.0	140	1.5	550
3 8	10.0	ВСА	2.0	110	2.5	790
*3 9	7.0	BCA	5.0	40	6.4	1220

注) Cu粒子: 球状, 2.0μm 80wt% 絶縁粒子: シリカ球状 12μm 5wt%

樹脂 じスA エボキン 75% + グリンジルエステル エボキン 25% 液化剤 フェンフダクト 3wt%

硬化剤 アミンアタクト * 本発明の範囲外

【0063】表5にそれぞれのペーストを用いたときの、ペーストの室温における粘度、インナビアホールの固有抵抗値、連続印刷枚数を示す。溶剤の種類に関わらず、いずれのペーストを用いても固有抵抗値は絶縁性の樹脂を含んでいながらもCuの固有抵抗値の10倍以下である低抵抗の接続が得られた。また溶剤を2%以上添加した試料では、粘度は低下するものの接続固有抵抗値が高く、安定な信頼性は得られない。さらに連続印刷枚数では、溶剤の添加で著しく向上が見られる。これは、溶剤の添加により印刷マスク上のスキージの滑りが良くなり、マスクに残留する樹脂量が低く抑えられるからである。

【0064】従来の如く、金属粒子と液状エポキシ樹脂の系に溶剤のみを添加するのは、粘度は低下できるが低い抵抗のビアホール接続が得られなかったのであるが、この例のように粗粒の絶縁粒子を含む系では、粗粒の絶

縁粒子の存在で溶剤を含んでも良好なビアホール接続が 得られるようになり、かつ連続印刷性との両立も図ることができた。

【0065】(実施例6)次の例は、ペースト中の硬化剤の効果を調べたもので、第1の実施例と同様に、導体ペーストの導体粒子として平均粒径2μmのCu粉を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO2 絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂とを重量比で25対75にプレンドした樹脂総量8~14.5重量%と、硬化剤として0.5~7重量%の範囲の無水フタル酸、またはアミンアダクト系硬化剤(同上の「MY~24」)と、を三軸ロールにて混練し、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填した。

[0066]

【表6】

試料	硬化剂 種類	硬化剂 量wt%	粘度 10°cps	固有抵抗 10-5Ωcm	印刷 枚数
4 0		0.5	120	0.5	540
4 1	酸無水物	3.0	100	1.6	600
4 2		5.0	80	2.2	650
*4 3		7.0	30	6.6	1050
4 4		0.5	150	0.8	660
4 5	アミンアダクト	3.0	220	0.7	530
4 6		5.0	750	2.2	430
*4 7		7.0	2250	2.0	50

*) 本発明の範囲外

【0067】表6にそれぞれのペーストを用いたときの、ビアホール充填用導体ペーストの室温の粘度、インナビアホール導体の固有抵抗値と連続印刷枚数を示す。 硬化剤の重量比に拘わらず、いずれのペーストを用いて も固有抵抗値は、絶縁性の粗い粒子の効果として、Cuの固有抵抗値の10倍以下の低抵抗の接続が得られる。 【0068】しかしアミンアダクト硬化剤のような固体 粉末では、その添加量が多くなるとペースト粘度が高く なり、硬化剤が5重量%を超えるペーストでは、ビアホール充填が困難となる。また酸無水物のような揮発性が大きい硬化剤では、その揮発量が2%を越えるものは基材と電極の膨れにより満足な両面銅クラッド板が得られない。

【0069】(実施例7)この実施例では、導電ペーストは、導電粒子として平均粒径2μmのCu粉末を80重量%と、平均粒径12μmの球状SiO2 絶縁粒子を5重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とグルシジルエステル系エポキシ樹脂とを25対75の重量比でブレンドした樹脂総量11.5重量%と、硬化剤として3重量%のアミンアダクト硬化剤(上記の「MY-24」)、さらにBCA溶剤を0.5重量%とを三軸ロールにて混練して導体ペースト調製した。導体ペーストを、直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグを形成したアラミドーエポキシ樹脂複合プレプレグを形成した。

【0070】次に、実施例1で接続抵抗を測定するためのパターンを形成して作製した別体のアラミド・エポキシ両面基板2枚の間に、上記のプリプレグを挟んで、これに熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm²で60分間の加熱圧着を行って、4層プリント基板を形成した。

【0071】4層基板の2、3層間に形成されたインナビアホールの接続抵抗は、実施例1と同様の抵抗値を示した。同様に6層プリント基板においても、4層と同じ接続抵抗値で、同様の信頼性が得られた。

【0072】また、上記のペーストを用いて実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板1枚の両側に、上記のペーストを直径0.2mmの貫通孔を形成したプリプレグに充填した2枚のアラミドーエポキシプレプレグをはさみ、これを熱プレスを用いてプレス温度180℃、圧力50kg/cm²で60分間加熱加圧して4層プリント基板を形成した。この4層プリント基板においても、同等のビアホールの接続抵抗が得られた。さらにこの方法を用いて作製した6層プリント基板においても、同様の信頼性が得られた。

【0073】また実施例1と同様の方法にて作製したアラミド・エポキシ両面基板の代わりに回路形成されたセラミック基板を用いても同様のビアホール接続抵抗の信頼性が得られた。

[0074]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のビアホール充填用導体ペーストは、特に粗粒の絶縁粒子を添加することにより、粘度上昇を支配する微小なCu粒子添加量を接触確率を低下させることなく減らせることができ、これにより多数回の連続印刷時のペースト粘度の安定性を向上させる効果がある。さらに、沸点の高い少量の溶剤添加は、ペーストの粘度低下に有効で、熱圧着成形時の基板の膨れなどの欠陥発生を防止しでき、且つ粗粒絶縁粒子の併用添加に伴うビアホール接続信頼性と共に粘度安定性を確保でき、導体ペーストの印刷充填の性能を高めることができる。

【0075】本発明の導体ペーストを用いたプリント配線基板によればスルーホールメッキ技術を用いることなくビアホール接続導体の固有抵抗値が低くて、且つビアホール接続に対する信頼性の高いプリント配線基板を簡便且つ容易に実現することができ、その多層化も容易に実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における両面プリント基板を示す断面図。

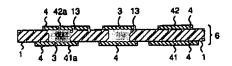
【図2】本発明の実施例に係る両面プリント基板の形成 するための工程を示す断面図。

【図3】本発明の実施例に係る多層プリント基板の形成 方法の工程を示す断面図。

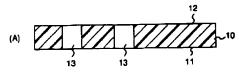
【符号の説明】

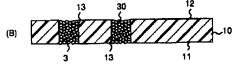
- 1 基材層
- 10 プリプレブ
- 3 Cu粒子
- 4 銅箔
- 6 両面プリント基板
- 61 多層プリント基板

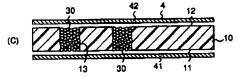
[図1]

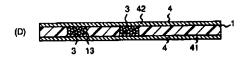


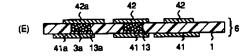
【図2】



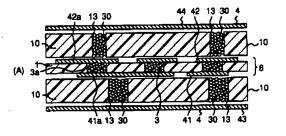


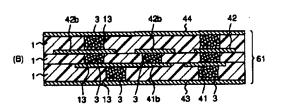






【図3】





フロントページの続き

(51) Int. C1.6

識別記号

H O 5 K 3/46

FΙ

H 0 5 K 3/46

S